

Производство экологически чистых моторных топлив: необходимая и достаточная глубина удаления сернистых и ароматических соединений

В последнее десятилетие во многих странах предъявляются все более жесткие требования к качеству моторных топлив. Например, в США и государствах, входящих в Европейский Союз, действуют стандарты, согласно которым в топливах резко ограничивается содержание сернистых соединений. Так, в соответствии с Европейским стандартом EN 590:2010, содержание сернистых соединений (в пересчете на серу) в дизельных топливах и бензинах не должно превышать 10 ppm (мг серы/кг топлива). Это связано с тем, что повышенное содержание сернистых соединений приводит к коррозии оборудования и увеличению выбросов оксидов серы в атмосферу при сгорании топлива.

Еще одной важной характеристикой дизельных топлив является содержание в них ароматических соединений. Дело в том, что повышенное содержание ароматических углеводородов ухудшает экологические и технологические свойства топлив: увеличивается склонность к нагарообразованию, повышаются выбросы твердых частиц в атмосферу. Кроме того, ароматические соединения обладают высокой токсичностью.

В России ежегодно производится порядка 70 млн. тонн дизельного топлива, половина которого потребляется внутри страны. Техническим регламентом, принятым в 2011 г. Таможенным союзом (Россия, Белоруссия и Казахстан), установлены требования, предъявляемые к различным видам топлив на территории этих стран, а также определены сроки перехода на выпуски топлива определенного класса. С 1 января 2013 года все дизельное топливо, выпускаемое в обращение на территории России, должно иметь показатели не ниже чем для Класса 3 (аналог Евро-3): содержать не более 350 ppm серы и не более 11 масс.% полициклических ароматических соединений, а также иметь цетановое число не ниже 51 (для летних сортов) (таблица 1).

Таблица 1 - Требования к характеристикам дизельного топлива*

Характеристики дизельного топлива	Нормы в отношении класса			
	Класса 2	Класса 3	Класса 4	Класса 5
Цетановое число для летнего дизельного топлива, не менее	45	51	51	51
Массовая доля серы, не более	500 ppm	350 ppm	50 ppm	10 ppm
Массовая доля полициклических ароматических углеводородов, не более	-	11 масс. %	11 масс. %	8 масс. %

* выдержка из Технического регламента Таможенного Союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту», утв. Решением комиссии Таможенного союза №826 от 18.10.2011.

Дизельные топлива получают компаундированием (смешением) различных дизельных фракций, имеющих температуры выкипания в интервале ~180-360°C. Основными компонентами дизельных топлив являются прямогонные дизельные фракции, получаемые перегонкой нефти, а также дизельные фракции вторичных процессов: легкий газойль с установки каталитического крекинга, легкий газойль с установки коксования и другие. Указанные фракции, как правило, подвергают очисткам с целью улучшения их характеристик. После компаундирования очищенных фракций к смеси добавляются различные присадки – смазывающие, цетаноповышающие, антиокислительные, а также присадки, улучшающие низкотемпературные свойства. Приготовленные таким образом топлива служат для использования в двигателях с зажиганием от сжатия.

В отношении топлив для реактивных двигателей установлены менее жесткие требования по содержанию сернистых соединений: общее содержание серы в них не должно превышать от 0,10 до 0,25 масс. % в зависимости от вида топлива. В то же время в них сильнее ограничивается доля ароматических углеводородов. Так, она не должно превышать 22 масс. % для топлив для сверхзвуковых летательных аппаратов и 25 об.% - для дозвуковых (топливо Джет А-1). Топлива для реактивных двигателей имеют более узкий интервал температур выкипания, чем дизельные. Так, 10 %

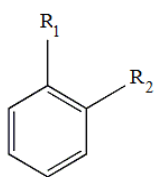
топлива Джет 1-А должно перегоняться при температуре не выше 205°C, а 90 % - не выше 300°C.

Содержание ароматических соединений в дизельных фракциях зависит как от ее происхождения, так и от состава исходной нефти, и может достигать 70-80%. Больше всего их находится в легком газойле каталитического крекинга, который является одним из основных компонентов при приготовлении дизельных топлив. Для получения высококачественных дизельных топлив наиболее удобным сырьем являются прямогонные фракции, поскольку содержание ароматических соединений в них значительно ниже, чем в газойле каталитического крекинга (таблица 2).

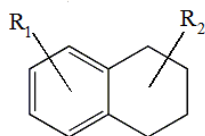
Таблица 2 - Состав (об.%) ароматических соединений нефтяных фракций

Содержание углеводородов	Тяжелый бензин каталит. крекинга	Легкий газойль коксования	Легкий прямогонный газойль	Легкий газойль каталит. крекинга
Моноароматич.	38,8	16,3	16,5	8,2
Диароматические	5,5	16,4	7,0	69,8
Триароматические	0,5	8,0	0,1	4,0
Всего	44,8	40,7	23,6	82,0

Согласно принятой в нефтепереработке классификации, ароматические углеводороды нефтяных фракций делят на моно-, ди-, три- и полиароматические (таблица 2). К моноароматическим относят углеводороды, в том числе с несколькими циклами, у которых одно из колец является ароматическим. Моноароматические углеводороды дизельных фракций представлены гомологами бензола (I), имеющими алкильные заместители R_1 , R_2 (заместитель) с числом атомов углерода от 5 и более, а также тетралином и его гомологами (II), имеющими два цикла, из которых один - ароматический:



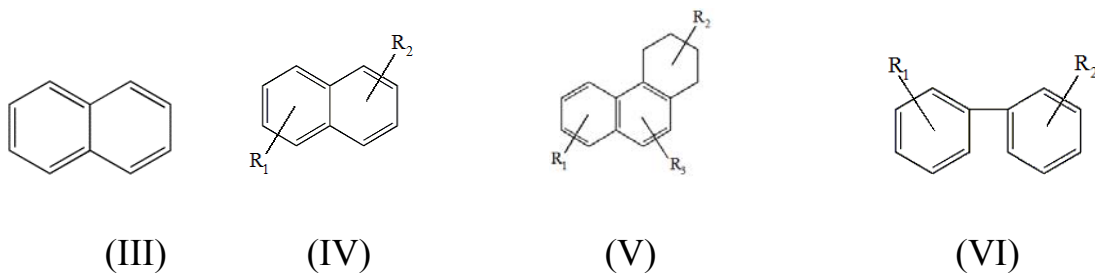
(I)



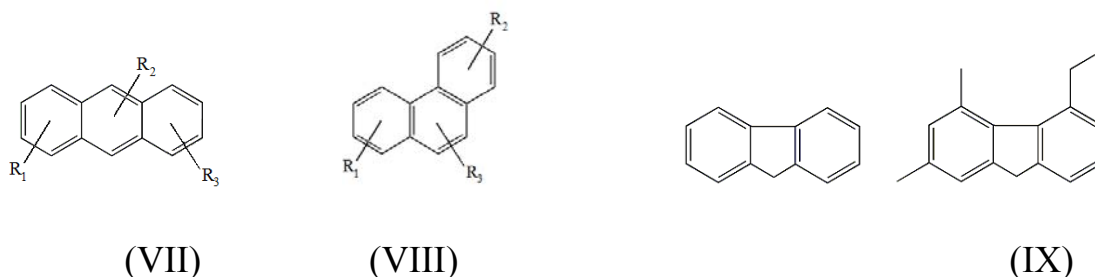
(II)

где R_1 , R_2 – алкильные заместители формулы C_nH_{2n+1}

Основными представителями диароматических соединений дизельных фракций являются нафталин (III) и его гомологи (IV), а также три- и тетрациклические углеводороды, имеющие два конденсированных ароматических кольца (V). Также к диароматическим соединениям относятся бифенил и его гомологи (VI), поскольку по своим химическим свойствам они аналогичны нафталину, то есть имеют сопряженные кольца.



К триароматическим соединениям относятся антрацен, фенантрен и флуорен, и их соответствующие гомологи (VII), (VIII) и (IX).



В ряде случаев эту классификацию упрощают. Так, в рассмотренном выше Техническом регламенте ароматические углеводороды делят только на моно- и полициклические ароматические. При этом под термином «полициклические ароматические» подразумеваются углеводороды, имеющие два и более конденсированных ароматических цикла, независимо от общего числа циклов в молекуле вещества. Согласно классификации, установленной Техническим регламентами, простейшими представителями полициклических ароматических углеводородов являются нафталин и его гомологи.

Для того чтобы нефтяную фракцию можно было использовать в качестве компонента дизельного топлива, она должна обладать определенными свойствами. Так, например, существует предельное содержание

ароматических углеводородов и сернистых соединений, выше которого фракция не может быть использована. Это предельное содержание обусловлено тем, что рассматриваемая фракция в конечном продукте содержится в определенном количестве, и компаундирование не позволит получить товарный продукт, отвечающий по содержанию ароматических соединений и серы требованиям стандартов.

Для снижения содержания сернистых и ароматических соединений в нефтяных фракциях применяются, главным образом, различные гидрогенизационные процессы. К ним относятся гидроочистка, гидрооблагораживание, гидродеароматизация. Указанные процессы проводятся с использованием сульфидных Ni-W и Co-Mo. Процессы проводятся в проточной системе при температурах 350-450°C при скорости подачи сырья 1-3 ч⁻¹ и давлении водорода, как правило, до 50 атм. (иногда даже до 70-100 атм.)

Основные реакции, протекающие в реакторе таких процессов – гидрирование ненасыщенных, в том числе ароматических соединений. Например, нафталин гидрируется с образованием тетралина, имеющего одно ароматическое кольцо, и далее до декалинов (смесь изомеров), содержащих два насыщенных кольца. Также в небольшом количестве образуются продукты расщепления одного из колец (рисунок 1):

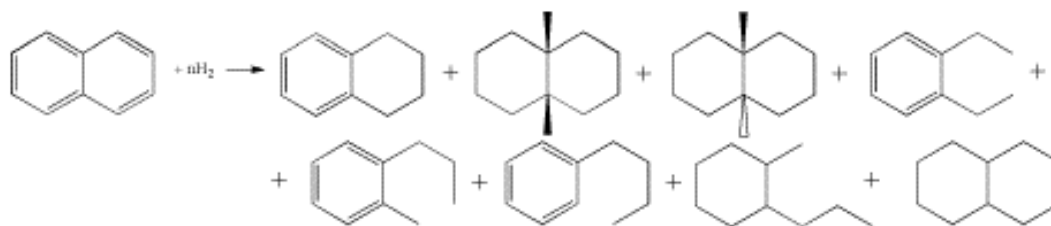
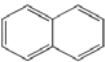
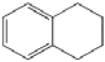
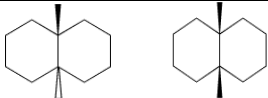


Рисунок 1 – Основные направления превращения нафталина

При гидрировании сернистых соединений образуется легколетучий сероводород, который удаляется из системы. Среди сернистых соединений дизельных фракций наиболее трудно гидрируются диалкилдибензотиофены.

Гидроочистка приводит к повышению цетанового числа, что связано в основном с уменьшением содержания ди+ароматических соединений, обладающих наименьшими цетановыми числами. Так, если цетановое число нафталина составляет 1, тетралина – 10, декалина - 36 (таблица 3).

Таблица 3 - Цетановые числа некоторых углеводородов

Углеводород	Цетановое число
	1
	10
 смесь изомеров	36

Хороших результатов при гидроочистке можно добиться при использовании нескольких сульфидных катализаторов, которые загружены в реактор слоями.

В зависимости от условий, в которых проводится процесс, а также от свойств исходной фракции, достигается различная степень обессеривания и деароматизации на сульфидных катализаторах. Например, если исходное содержание серы в дизельной фракции составляет ~5000 ppm, то после гидроочистки - 100-500 ppm или, в наиболее оптимальных условиях, до 50-100 ppm.

Для достижения содержания ароматических углеводородов менее 10-20 масс.% и серы менее 20 ppm в дизельных фракциях разработаны различные варианты двухстадийных процессов, в которых:

- 1) На первой стадии применяются сульфидные Ni-W, Ni-Mo и Co-Mo катализаторы, устойчивые к примесям серы в сырье, то есть фактически происходит гидроочистка, описанная выше. При этом содержание ароматических соединений снижается до 18-30 масс. %, сернистых соединений - до 50-100 ppm (в зависимости от состава исходной фракции и условий процесса).

- 2) На второй стадии в присутствии катализаторов, содержащих благородные металлы (платина, палладий), достигается глубокая очистка от ароматических (до уровня ниже 10 масс. %) и сернистых (до уровня менее 10-20 ppm) соединений.

Разработчиками двухстадийных процессов являются такие крупнейшие компании, как Shell, UOP, Criterion Catalyst. Технологии глубокой очистки внедрены и на ряде российских заводов. Так, на Комсомольском НПЗ для получения высококачественных дизельных топлив используется двухстадийный процесс «SynSat», в котором используются катализаторы, разработанные компанией Criterion Catalyst and Technology.

Следует отметить, что катализаторы, содержащие платину и палладий, применяемые на второй стадии, очень чувствительны к присутствию серы в сырье. Именно поэтому получение сверхчистых дизельных топлив возможно только с применением нескольких последовательных очисток: вначале необходимо удалить сернистые соединения до уровня 50-100 ppm, а затем провести глубокое обессеривание и глубокую деароматизацию на катализаторах, содержащих благородные металлы.

Катализаторы для второй стадии готовят нанесением металлов – платины и палладия на твердый формованный носитель с размером гранул 3-5 мм. Реакция гидрирования ароматических и сернистых соединений на таких катализаторах протекает на металлических центрах платины и палладия при 240-280°C. При этом сам носитель тоже не является инертным материалом, а проявляет свойства твердой кислоты благодаря присутствию в его составе цеолита. Состав катализатора можно представить следующим образом:

Pt-Pd/цеолит/оксид алюминия

От свойств носителя зависят размер частиц металлов на его поверхности, характер их взаимодействия с носителем и устойчивость по отношению к соединениям серы. Если в качестве катализаторов использовать систему *Pt-Pd/оксид алюминия*, не содержащую цеолита, то такие катализаторы очень

быстро отравляются примесями сернистых соединений. В то же время цеолиты в условиях деароматизации в той или иной степени катализируют образование побочных продуктов - углеводородов меньшей молекулярной массы, в том числе газообразных. В результате выход целевой гидрированной фракции снижается. Поэтому научные разработки по увеличению эффективности катализаторов *Pt-Pd/цеолит/оксид алюминия* направлены, главным образом, на оптимизацию носителей.

Один из возможных путей улучшения свойств носителя – это использование вместо цеолитов других материалов, например, так называемых мезопористых алюмосиликатов. Эти материалы отличаются от цеолитов тем, что их кислотные свойства, а также структурные характеристики (поверхность, размер пор) можно регулировать в очень широком интервале при их получении, а также путем модифицирования готовых материалов. Так, применение ряда мезопористых алюмосиликатов в качестве носителей катализаторов позволяет повысить их устойчивость к отравлению соединениями серы и снизить образование побочных продуктов.

В последние годы особое внимание исследователи уделяют поиску способов удаления сернистых соединений из нефтяных фракций, которые не требуют проведения процесса под давлением водорода при высоких температурах. Среди таких разработок наибольший интерес представляют процессы, в основе которых лежит окисление сернистых соединений до сульфонов (рисунок 2):

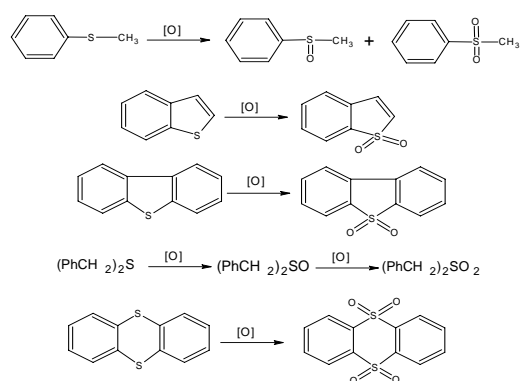


Рисунок 2 – Превращение сернистых соединений в окислительной среде

Суть метода заключается в том, что нефтяные фракции обрабатываются водным раствором окислителя - пероксида водорода или смеси пероксида водорода с органическими кислотами (муравьиной, уксусной) в присутствии катализатора (или без катализатора). Далее продукты окисления – сульфоны отделяют от нефтяной фракции. Это достигается либо экстрагированием полярным растворителем (например, диметилформамидом), либо пропусканием окисленной фракции через колонку с силикагелем. Наибольшие успехи достигнуты путем применения двух или трех последовательных окислительных обработок (таблица 4). Фракции, содержащие 10-100 ppm серы, можно далее подвергать дальнейшим превращениям или очисткам с использованием катализаторов, содержащих благородные металлы.

Таблица 4 - Результаты обессеривания в жидкой фазе

№ п/п	Окислительная система	Исходная нефтяная фракция	Содержание серы после обессеривания
1	H ₂ O ₂ + уксусная кислота, затем адсорбция (двойная очистка)	Дизельная фракция	40 ppm
2	H ₂ O ₂ + муравьиная кислота (двойная очистка)	Вакуумный газойль	100 ppm
3	H ₂ O ₂ + соль вольфрама + экстракция (двойная очистка)	Дизельная фракция, прямогонный газойль	10 ppm
4	H ₂ O ₂ + комплекс рутения, экстракция диметилформамидом	Модельная дизельная фракция	25 ppm
5	а) H ₂ O ₂ + соль вольфрама, затем экстракция диметилформамидом; б) H ₂ O ₂ + муравьиная кислота, затем очистка на силикагеле.	Прямогонная дизельная фракция	80 ppm

Приведенные в таблице 4 результаты показывают принципиальную возможность снижения содержания сернистых соединений в нефтяных фракциях без применения гидрогенизационных методов. В то же время внедрение методов окислительного обессеривания (в том числе и

запатентованных крупнейшими нефтяными компаниями), возможно только после проведения детальных экономических расчетов.

Требования, предъявляемые к качеству моторных топлив, все время ужесточаются. Поэтому разработка активных и селективных каталитических систем для снижения содержания ароматических и сернистых соединений в дизельных фракциях является одной из актуальных задач мировой нефтепереработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технический регламент Таможенного Союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту». Утвержден Решением комиссии Таможенного союза №826 от 18.10.2011.
2. Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production //Catal. Today. - 2010. - V. 153. - P. 1-68.
3. Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем. М.: Химия. - 2002. - 608 С.
4. Song C., Ma X. «Ultra-clean diesel fuels by deep desulphurization and deep dearomatization of middle distillates» in: Practical Advances of Petroleum Processing. - 2006. - P. 317-347.
5. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Моисеев И.К. Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций // Росс. Хим. Журнал. - 2008. - Т.ЛП. - №4. С.41-52.
6. Эйгенсон А.С., Шейх-Али Д.М. Закономерности компонентно-фракционного и химического состава нефтей. 6. Распределение серы и азота во фракциях сырых нефтей // Химия и технология топлив и масел. – 1988. - № 10. – С. 29-34.
7. Анисимов А.В., Тараканова А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья. // Росс. Хим. Журнал. - 2008. - Т.ЛП. - С. 32-40.

Авторы:

в.н.с., к.х.н. Кардашев С.В.

в.н.с., к.х.н.Баранова С.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 –2013 годы»; Соглашение №8469 от 31.08.2012 г.